

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#3  
11-21-01

In re PATENT APPLICATION of

Yamazaki, et al.

Appln. No.: 09/864,278

Filed: May 25, 2001

Title: PROCESS FOR PRODUCING WEATHER  
RESISTANT COATING FILM



Group Art Unit: Not Available

Examiner: Not Available

September 19, 2001

**SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND PRIORITY DOCUMENT**  
**IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

It is respectfully requested that under the provisions of 35 U.S.C. 119/365, this application be given the benefit of the foreign filing date of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

| Application No. | Country of Origin | Filed             |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| 2000-348232     | Japan             | November 15, 2000 |

Respectfully submitted,

Manelli Denison & Selter, PLLC

By Paul E. White, Jr.

Paul E. White, Jr.

Reg. No. 32,011

Tel. No.: (202) 261-1050

Fax No.: (202) 887-0336

2000 M Street, N.W.  
Seventh Floor  
Washington, D.C. 20036  
(202) 261-1000

#3  
11-21-01



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月15日

出願番号

Application Number:

特願2000-348232

出願人

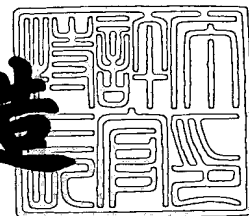
Applicant(s):

大成化工株式会社

2001年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3032977

【書類名】 特許願

【整理番号】 DA-02992

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D133/00

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県大宮市宮原町4丁目40番12号 アクシーズ宮  
                    原202号

    【氏名】 山崎 敬由

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市古和釜町788の64番地

    【氏名】 砂盛 敬

【特許出願人】

    【識別番号】 592161213

    【氏名又は名称】 大成化工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100066692

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 浅村 皓

【選任した代理人】

    【識別番号】 100072040

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 浅村 肇

【選任した代理人】

    【識別番号】 100090701

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小堀 貞文

【選任した代理人】

    【識別番号】 100102897

【弁理士】

【氏名又は名称】 池田 幸弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002901

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐候性コーティング膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダーと硬化剤を主成分とする耐候性コーティング材を調製し、該コーティング材で被塗装物品を被覆し乾燥することによって、カーボンサンシャインウエザオメーターによる促進耐候性試験において 80%以上の光沢保持率を 1000 時間以上維持する耐候性コーティング膜を製造する方法であって、

380nmより短い波長域に光の吸収スペクトルが極大値を有し吸収極大波長における分子吸光係数が 5000 から 50000 である紫外線吸収能を有する化合物を、コーティング材を構成するバインダー又は硬化剤のいずれか一方若しくは双方に化学的に結合させ、

コーティング材を被覆し乾燥したときに乾燥コーティング膜中の紫外線吸収能を有する化合物残基の濃度 C (モル/L) が、式

$$\epsilon d C \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

(ここに、 $\epsilon$  は乾燥被膜中の該化合物残基の分子吸光係数、 $d$  は使用するときの乾燥被膜の厚み (cm)、 $\tau$  は使用用途に応じて要求される 80%以上の光沢保持率を示す促進耐候性試験の暴露時間を表す)

を満足する濃度になるように前記結合及びコーティング材の構成を設定してコーティング材を調製し、乾燥被膜の厚みが上記  $d$  になるように被覆し乾燥することを特徴とする耐候性コーティング膜の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 における化合物を結合したバインダーが、重合可能なビニル基を持つ紫外線吸収能を有する化合物と他の重合可能なビニル基を持つ単量体を重合してなる樹脂である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 における化合物を結合した硬化剤が、活性水素を持つ紫外線吸収能を有する化合物と少なくとも 2 個の遊離イソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマー及び／又は単量体のイソシアネート基の一部とを反応して得られる残存するイソシアネート基を含有するイソシアネート化合物を必須成分としてなり、必要に応じイソシアネートプレポリマーを配合してなる、

硬化剤である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 における紫外線吸収能を有する化合物が、ベンゾトリアゾール系、又はベンゾフェノン系の化合物からなる群から選択される化合物である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 5】 バインダーと硬化剤を主成分し、被塗装物品を被覆し乾燥することによって、カーボンサンシャインウエザオメーターによる促進耐候性試験において 80%以上の光沢保持率を 1000 時間以上維持する耐候性コーティング膜を与える耐候性コーティング材であって、

380nmより短い波長域に光の吸収スペクトルが極大値を有し吸収極大波長における分子吸光係数が 5000 から 50000 である紫外線吸収能を有する化合物を、コーティング材を構成するバインダー又は硬化剤のいずれか一方若しくは双方に化学的に結合させ、

コーティング材を被覆し乾燥したときに乾燥コーティング膜中の紫外線吸収能を有する化合物残基の濃度  $C$  (モル/L) が、式

$$\epsilon d C \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

(ここに、 $\epsilon$  は乾燥被膜中の該化合物残基の分子吸光係数、 $d$  は使用するときの乾燥被膜の厚み (cm)、 $\tau$  は使用用途に応じて要求される 80%以上の光沢保持率を示す促進耐候性試験の暴露時間を表す)

を満足する濃度になるように前記結合及び構成を設定してなる、

耐候性コーティング材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、屋上防水、建築物の床及び外壁等の建築物、建材、テニスコートや陸上競技場のスポーツ施設の他、屋外に設置される道路標識などの表示のための構造物、あるいは自動車、家電製品、木工製品、プラスチック成型品、あるいは印刷物等の保護被覆、さらには光に対して不安定な物質の表面コート材等に用いられ、長期間の屋外使用に必要な光沢保持性、耐変色性、耐クラック性等の耐候性に優れたコーティング膜を製造する方法、及びその膜を与えるコーティング材

(塗料)に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より塗料の耐候性を向上させる方法として塗料中に紫外線吸収能を有する化合物を配合してなる二液型塗料組成物が知られている。この塗料組成物は耐候性に優れ、しかも二液のため密着性、塗膜強度等の物理的に良好な塗膜を形成することができ、建物の屋上防水や外壁、建材、スポーツ施設等のトップコートとして用いられてきた。

【0003】

特に塗料のバインダーにアクリルポリオールを用い、塗料の硬化剤にイソシアネートプレポリマーを用いた場合には耐候性、光沢、化学的性質、機械的強度に優れた塗膜を作ることができ、屋外用塗料として一般的に用いられてきた。しかしながら上記塗料組成物では長期にわたって使用するとブリード現象を起こし紫外線吸収能を有する化合物が表面に浮き上がり効果が長続きしないという欠点があった。

【0004】

また上記の欠点を克服するために紫外線吸収能を有する化合物を塗料組成物中に固定する試みが行われており、アクリルポリオール中に重合可能な紫外線吸収能を有する化合物を重合させる方法が提案されている（特開平9-3393号公報）。

さらに硬化剤についても紫外線吸収能を有する化合物をイソシアネート中に結合させたものを配合した塗料用組成物が報告されている（特公昭47-29199号公報）。

しかしながら塗料中の紫外線吸収能を有する化合物については塗料中に配合される量だけが注目され、紫外線吸収能を有する化合物の分子吸光係数、吸収波長領域等の紫外線吸収能力と耐候性の関係や塗布後の塗膜中に存在する紫外線吸収能を有する化合物の量と耐候性については不明な点が多く、高価な紫外線吸収能を有する化合物を使用すればよいとの知見はあるものの、該紫外線吸収能を有する化合物をどのように活用すればよいのか不明であり、耐候性を自在に制御でき

る設計法を示唆するものはないのが実情である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は二液硬化型塗料において、紫外線吸収能を有する化合物を紫外線吸収能を損なわないようにバインダーあるいは硬化剤に化学的に結合させ、塗布後の乾燥塗膜に一定量含ませることにより長期間の屋外使用における光沢保持性、耐変色性等の長期の耐候性に優れた塗料組成物の製造方法を提供する事にある。また、そのために、紫外線吸収能を有する化合物の使用量と耐候性の関係を調べて得られるコーティング材の要求性能に応じた耐候性を得るための設計手法を基に、該製造方法を提供することが課題となる。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は塗料の長期の耐候性を維持するための塗料組成物の製造方法について研究を続けた結果、紫外線吸収能を有する化合物をバインダーあるいは硬化剤に化学的に結合させたものを塗料組成物に配合し、塗布後の乾燥塗膜に一定量含ませ紫外線劣化を最小限にする条件を見いだすことで、耐候性の優れたコーティング膜を得ることに成功し本発明を完成させた。

【0007】

すなわち本発明は、バインダーと硬化剤を主成分とする耐候性コーティング材を調製し、該コーティング材で被塗装物品を被覆し乾燥することによって、カーボンサンシャインウエザオメーターによる促進耐候性試験において80%以上の光沢保持率を1000時間以上維持する耐候性コーティング膜を製造する方法であって、

380nmより短い波長域に光の吸収スペクトルが極大値を有し吸収極大波長における分子吸光係数が5000から50000である紫外線吸収能を有する化合物を、コーティング材を構成するバインダー又は硬化剤のいずれか一方若しくは双方に化学的に結合させ、

コーティング材を被覆し乾燥したときに乾燥コーティング膜中の紫外線吸収能を有する化合物残基の濃度C（モル/L）が、式



$$\varepsilon d C \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

(ここに、 $\varepsilon$ は乾燥被膜中の該化合物残基の分子吸光係数、 $d$ は使用するときの乾燥被膜の厚み (cm)、 $\tau$ は使用用途に応じて要求される80%以上の光沢保持率を示す促進耐候性試験の暴露時間を表す)

を満足する濃度になるように前記結合及びコーティング材の構成を設定してコーティング材を調製し、乾燥被膜の厚みが上記 $d$ になるように被覆し乾燥することを特徴とする耐候性コーティング膜の製造方法及びその膜を提供するコーティング材である。

【0008】

#### 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明において380nmより短い波長域に光の吸収スペクトルが極大値を有し吸収極大波長における分子吸光係数が5000から50000である紫外線吸収能を有する化合物(以下、紫外線吸収能を有する化合物と略記する)は単独又は2種以上組みあわせて用いられ、バインダー又は硬化剤中に紫外線吸収能を有する化合物の紫外線吸収能が損なわれないように、すなわち紫外線吸収能を有する基または部分が残存するように結合される。なお、本発明においては、コーティング材を被覆し乾燥したときに乾燥コーティング膜中の紫外線吸収能を有する化合物残基の濃度 $C$ (mol/L)が、前記式を満足するように紫外線吸収能を有する化合物の結合量が決定され、また前記式を満足するようにコーティング材の構成、すなわち紫外線吸収能を有する化合物の結合後のバインダー及び硬化剤の配合量が決定される。

紫外線吸収能を有する化合物としては、例えば活性水素を持つ紫外線吸収能を有する化合物、重合可能なビニル基を持つ紫外線吸収能を有する化合物があげられる。

活性水素を持つ紫外線吸収能を有する化合物としては例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等の活性水素を持つベンゾトリアゾール系化合物；2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシ-2'-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシ-3'-メチルベンゾフェノン等の活性水素を持つベンゾフェノン系の化合物があげられ、これらの単独もしくは複合系で使用できる。

## 【0009】

重合可能なビニル基を持つ紫外線吸収能を有する化合物としては、例えば2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール等のビニル基を持つベンゾトリアゾール系化合物；2-ヒドロキシ-4-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン等のビニル基を持つベンゾフェノン系の化合物があげられ、これらの単独もしくは複合系で使用できる。

## 【0010】

紫外線吸収能を有する化合物をコーティング材中のバインダーまたは硬化剤に化学的に結合させるには、重合可能なビニル基を持つ紫外線吸収能を有する化合物と、他の重合可能なビニル基を持つ単量体及び／またはプレポリマーと重合するか；活性水素を持つ紫外線吸収能を有する化合物を少なくとも2個の遊離イソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマー及び／またはイソシアネート単量体に反応させる；のが好ましい。紫外線吸収能を有する化合物をコーティング材中のバインダーまたは硬化剤に化学的に結合させることにより、耐候性に優

れた塗膜を提供できる。さらに紫外線吸収能を有する化合物を結合させたバインダーまたは硬化剤を使用する場合に最も好ましいのは、バインダーとしてアクリルポリオールを用い且つ硬化剤として無応変型イソシアネートを用いることである。

#### 【 0 0 1 1 】

さらに詳しく説明すると、上記の紫外線吸収能を有する化合物を結合したアクリルポリオール（バインダー）の構成要素（構成成分）である重合可能なビニル基を持つ紫外線吸収能を有する化合物としては、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール等のビニル基を持つベンゾトリアゾール系化合物；2-ヒドロキシ-4-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン等のビニル基を持つベンゾフェノン系の化合物；などがあげられこれらは単独または複合系で使用できる。

#### 【 0 0 1 2 】

また他の構成要素としての水酸基を有する不飽和単量体成分としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリレートがあげられ、これらは単独、もしくは複合系で使用できる。

#### 【 0 0 1 3 】

またその他の構成要素である、その他の重合性単量体としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシルアクリレート、ターシャリーブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチ

ル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、セカンダリーブチル（メタ）アクリレート、タシャリーブチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2エチルヘキシ（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノメチルアクリレート、ジブチルアミノメチルアクリレート、ジヘキシルアミノメチルアクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸等があげられ、これらが単独、もしくは複合系で使用できる。

## 【0014】

また他の構成要素として、必要に応じて4-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン等の光安定化剤を単独、もしくは複合系で使用しても良い。

## 【0015】

バインダーを調製するための、上記構成要素を含む単量体組成物を共重合させる際の重合方法は特に限定されるものではないが溶液重合を行うのが好ましい。

共重合を行う際の溶剤としては例えば、トルエン、キシレン等の芳香族類炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；等が挙げられ、これらは単独、もしくは複合系で使用できる。

## 【0016】

また単量体組成物を共重合させる際に重合開始剤を用いるが、通常、重合開始

剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系；ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系；等の重合開始剤が挙げられこれらの単独、もしくは複合系で利用できる。

## 【 0 0 1 7 】

また前記の紫外線吸収能を有する化合物を結合した硬化剤の構成要素（構成成分）である活性水素を持つ紫外線吸収能を有する化合物としては、例えば 2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物；2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシ-2'-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシ-3'-メチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系の化合物；があげられ、これらは単独もしくは複合系で利用できる。

## 【 0 0 1 8 】

また他の構成要素としてのイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等の無応変型イソシアネート、及びにそれらのイソシアヌレート体、ピュレット体、トリメチロールプロパンアダクト体、活性水素を持つ化合物、例えばアミン類、カルボン酸類、アルコール類及びそれらの誘導体とのアダクト体等の化合物があげられ、これらは単独、もしくは複合系で利用できる。

## 【 0 0 1 9 】

またイソシアネート化合物と活性水素を含有する紫外線吸収能を有する化合物を反応させる際に活性水素を持つ化合物、例えばアミン類、カルボン酸類、アルコール類及びそれらの誘導体等を単独、もしくは複合系で上記構成要素に加えることができ、化学的特性、並びに物理的特性を自由に調節する事が出来る。

## 【 0 0 2 0 】

紫外線吸収能を有する化合物をイソシアネートに反応させる際に使用できる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酢酸ブチル等のエステル類、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられこれらは単独、もしくは複合系で使用できるが、アルコール類等の活性水素を含有する溶剤はイソシアネートと反応するため使用を避ける必要がある。

## 【 0 0 2 1 】

また反応促進のためウレタン反応触媒を使用してもよく、例えばジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート等の有機金属触媒、1, 4-ジアザバイシクロ(2, 2, 2)オクタン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン系触媒があげられ、これらは単独、もしくは複合系で使用できる。

## 【 0 0 2 2 】

さらに必要に応じて任意のイソシアネートプレポリマーを混合することができ、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート単量体、イソシアヌレート体、ビュレット体、活性水素を持つ化合物例えばアミン類、カルボン酸、アルコール類及びそれらの誘導体とのアダクト体等が挙げられこれらは単独、もしくは複合系で使用できる。

## 【 0 0 2 3 】

反応方法については特に制約はなく、一般的な手法に従って反応を行えばよい。ただ反応を行うに際して注意すべき点は水分の存在しない方法で実施することが望ましい。たとえばウレタングレードの溶剤を使用するか、水分除去剤を用いればよい。水分除去剤としては、例えば、トシルイソシアネート、モレキュラーシーブ等を用いることが出来る。本発明において特に耐候性に優れ且つ高物性を得るためにはヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体及びビュレット体を使用することが好ましい。また紫外線吸収剤を反応させる場合、イソシアネート組成物中のイソシアネート基が1分子あたり平均2個以上残るように設計することが望ましく、平均2個未満であると硬化剤成分と反応させた場合、架

橋が不十分になり塗料の物性を低下させる事になる。

【0024】

本発明に係るコーティング材には必要に応じてイソシアネートとの反応促進剤、有機溶剤、添加剤、無機顔料、有機顔料、体質顔料を用いることが出来る。反応促進剤としては例えば、ブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート等の有機金属触媒、1, 4-ジアザバイシクロ(2, 2, 2)オクタン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン系触媒があげられこれらの単独、もしくは複合系で利用できる。

【0025】

有機溶剤としては例えば、トルエン、キシレン等の芳香族類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられこれらの単独、もしくは複合系で利用できる。

【0026】

添加剤としては例えば、消泡剤、分散剤、レベリング剤、密着改良剤、可塑剤、安定剤、沈降防止剤等の各種塗料用添加剤を単独、もしくは複合系で利用できる。無機顔料としては例えば、酸化チタン、亜鉛華、黄鉛、ベンガラ、黄色酸化鉄、鉄黒、カーボンブラック等が挙げられる。有機顔料としては例えば、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物が挙げられる。体質顔料としては例えば、炭酸カルシウム、酸化珪素、クレー、有機ベントナイト、珪石粉等が挙げられこれらの単独、もしくは複合系で利用できる。

【0027】

また塗料の耐候性を十分に保つため、紫外線吸収能を有する化合物の官能基を該被膜の目的の被膜厚みと使用用途によって要求される80%以上の光沢保持率を示す暴露時間に応じて、塗料を被覆し乾燥したときに乾燥被膜中の該化合物残基の濃度C(モル/L)が経験式

$$\varepsilon d C \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

(ここに、 $\varepsilon$ は乾燥被膜中の該化合物残基の分子吸光係数、 $d$ は使用するときの

乾燥被膜の厚み (c m)、 $\tau$  は使用用途に応じて要求される 8 0 % 以上の光沢保持率を示す促進耐候性試験の暴露時間を表す)

によって決められる量を用いれば目的を達することができるのである。

# 【 0 0 2 8 】

上記の塗料組成物を塗布できる被塗布物は特に限定される物はない。被塗布物としては、例えばウレタン、F R P (繊維強化プラスチック)、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アクリル系樹脂等のプラスチック類や、木、金属、ガラス、セラミック等のほか耐候性の弱い顔料等の化学物質の表面保護、印刷インキ面の保護、紙の表面コートが挙げられる。これらの被塗装物の表面に本発明の塗料組成物を塗布する事により被塗装物の長期の耐候性を保つことが出来る。

すなわち、本発明の塗料用組成物は、プラスチック成型品用、家電製品用、金属製品用、自動車用、航空機用、建築用、建材用、スポーツ施設用、木工用のコーティング剤として広範囲に使用することが出来る。

# 【 0 0 2 9 】

## 【実施例】

以下に実施例等により本発明を説明する。

参考例 1 (含紫外線吸収剤バインダー (アクリルポリオール) の製造方法)

攪拌器、滴下ロート、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル 1 0 重量部、キシレン 1 0 重量部を仕込み窒素雰囲気下で 1 2 0 ℃ まで昇温して、下記配合で重合性単量体を滴下ロートに仕込み 2 時間で等速に滴下した。

|   |           |
|---|-----------|
| メタクリル酸シクロヘキシル                                       | 2 5 重量部   |
| メタクリル酸メチル   | 6 重量部     |
| アクリル酸ブチル  | 1 0 重量部   |
| メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル                                 | 7 重量部     |
| アクリル酸   | 0 . 3 重量部 |
| 2 - [ 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - (メタクリロイル)フェニル ] ベンゾトリアゾール | 8 重量部     |
| メタクリロイルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン               | 0 . 5 重量部 |
| アゾビスイソブチロニトリル                                       | 1 重量部     |

# 【 0 0 3 0 】



滴下終了の1時間後にアゾビスイソブチロニトリル0.2重量部、キシレン10重量部の混合溶液を2時間かけて等速で滴下し、滴下終了後1時間、120℃に保った。冷却後、キシレン17.5重量部にて希釈し、粘度30000 mPa・s、不揮発分56.3%、重量平均分子量31000のアクリルポリオール（バインダー）を得た。

## 【0031】

## 参考例2

参考例1と同様の操作により以下の重合性単量体の配合で重合を行った。

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| メタクリル酸シクロヘキシル                        | 25重量部   |
| メタクリル酸メチル                            | 6重量部    |
| アクリル酸ブチル                             | 10重量部   |
| メタクリル酸2-ヒドロキシエチル                     | 7重量部    |
| アクリル酸                                | 0.3重量部  |
| 2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリル)フェニル]ベンゾトリアゾール | 5重量部    |
| メタクリルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン         | 0.5重量部  |
| アゾビスイソブチロニトリル                        | 1.2重量部  |
| キシレン                                 | 37.5重量部 |
| 酢酸ブチル                                | 10重量部   |

なお、上記のアクリルポリオール（バインダー）の性状値は、粘度13100 mPa・s、不揮発分53.3%、重量平均分子量32000であった。

## 【0032】

## 対照例1～2

参考例1と同様の操作により以下の表1に示す配合でアクリルポリオール（バインダー）を得た。

【 0 0 3 3 】

表 1. アクリル樹脂の配合と性状値

| 対照例         |   | 1         | 2         |
|-------------|---|-----------|-----------|
| 配<br>合      | メタクリル酸シクロヘキシル                               | 2 5       | 2 5       |
|             | メタクリル酸メチル                                   | 6         | 6         |
|             | アクリル酸ブチル                                    | 1 0       | 1 0       |
|             | メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル                           | 7         | 7         |
|             | アクリル酸                                       | 0. 3      | 0. 3      |
|             | 2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイル)フェニル] ペンゾト<br>リアゾール |           | 0. 5      |
|             | アゾビスイソブチロニトリル                               | 1. 2      | 1. 2      |
|             | キシレン  | 3 5. 5    | 3 5. 5    |
|             | 酢酸ブチル                                       | 1 0       | 1 0       |
| 性<br>状<br>値 | 粘度 (mPa・s)                                  | 2 2 0 0   | 2 3 5 0   |
|             | 不揮発分 (%)                                    | 4 9       | 5 0       |
|             | 分子量 (重量平均)                                  | 3 0 0 0 0 | 3 1 0 0 0 |

【 0 0 3 4 】

上記の参考例 1 で得られたアクリルポリオール（バインダー）と対照例 1 で得られたアクリルポリオール（バインダー）を乾燥後の厚さが 1 0 0 ミクロンの塗膜を作成し紫外線分光光度計で紫外線透過率を測定した。その結果を図 1 に示す。図 1 は各塗膜の紫外線透過率を示したものである。

また、参考例 1 で得られたバインダー及び結合前の紫外線吸収能を有する化合物単独の各々の吸収スペクトルを分子吸光係数と波長の関係として図 2 に示した。

測定はバインダーについてはスペクトル的に無関係の樹脂（参考例 1 記載のアクリルポリオール）でうすめて塗装膜中の結合後の官能基残基の濃度を 0. 1 0

6ミリモル/Lにし100ミクロンの膜厚で吸光度を測定し分子吸光係数を求めた。結合前の紫外線吸収能を有する化合物については溶液法で1cmのセルを用い、0.0619ミリモル/Lの濃度で測定し同様の方法で分子吸光係数を求めた。

## 【0035】

参考例1及び2で得られたバインダーと対照例1及び2で得られたバインダーを乾燥後の厚さが100ミクロンの塗膜を作成し紫外線分光光度計で塗膜の吸光度を測定し1cm<sup>2</sup>あたりの紫外線吸収能を有する化合物の官能基の量と吸光度の関係を調べた。吸光度をA、透過率をTとすると吸光度と透過率の関係は $A = -\lg T$ となる。また参考例1及び2の吸光度は紫外線吸収能の無いバインダーで参考例1及び2で得られたバインダーを固形分換算で20倍に希釈したもので測定し換算して求めた。その結果を表2及び図3に示す。表2は紫外線吸収機能を有する化合物の官能基の量と吸光度の関係を示したものであり、図3は紫外線吸収機能を有する化合物の官能基の量と吸光度の関係を示したものである。

## 【0036】

表2. 紫外線吸収機能を有する化合物の官能基の量と吸光度の関係

| 試験体                         | 参考例1 | 参考例2 | 対照例1 | 対照例2  |
|-----------------------------|------|------|------|-------|
| 紫外線吸収機能をする化合物の官能基の量 (mol/L) | 0.44 | 0.29 | 0    | 0.032 |
| 吸光度                         | 77   | 51   | 0    | 5.5   |

## 【0037】

参考例3 (紫外線吸収剤を含む硬化剤 (イソシアネートプレポリマー) の製造方法)

攪拌器、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル24重量部、ヘキサメチレンジイソシアヌレート12重量部、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール2重量部、ジブチルチンジラウレート0.01重量部を仕込み窒素雰囲気下で70℃まで昇温し3時間反応させた。室温まで冷却後

イソシアネートプレポリマー（アクリット 8 X A - 0 1 2、大成化工株式会社製、不揮発分 5 0 % イソシアネート含有率 3 . 1 %）を 3 8 部混合し不揮発分 4 3 %、粘度 2 0 mPa · s、イソシアネート基含有率 4 . 3 % のイソシアネートプレポリマー（硬化剤）を得た。

## 【 0 0 3 8 】

## 対照例 3

攪拌器、冷却管、温度計を備えたフラスコに酢酸ブチル 2 4 重量部及びヘキサメチレンジイソシアヌレート 1 2 重量部を窒素雰囲気下室温で 1 0 分攪拌しイソシアネートプレポリマー（アクリット 8 X A - 0 1 2）を 3 8 部混合し組成物を得た。性状値は不揮発分 4 2 %、粘度 1 8 mPa · s、イソシアネート基含有率 5 . 1 % のイソシアネートプレポリマーを得た。

## 【 0 0 3 9 】

## 参考例 4

参考例 1、2 で得られたバインダー樹脂（アクリルポリオール）を用い以下の配合でサンドミルを使用し顔料分散を行い白の塗料を得た。

| ミルベース   |         | レットダウン  |           |
|---------|---------|---------|-----------|
| 酸化チタン   | 2 0 重量部 | ミルベース   | 3 5 重量部   |
| バインダー樹脂 | 1 0 重量部 | バインダー樹脂 | 5 0 重量部   |
| キシレン    | 5 重量部   | キシレン    | 1 5 重量部   |
| 計       | 3 5 重量部 | 計       | 1 0 0 重量部 |

## 【 0 0 4 0 】

## 対照例 4

参考例 4 と同様の手段により対照例 1、2 で得られた樹脂で白の塗料を得た。

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 2

参考例 4 の白塗料と参考例 3 で得たイソシアネートプレポリマー、対照例 4 の白塗料と対照例 3 で得たイソシアネートプレポリマーを各々、NCO 基 / OH 基 = 1 / 1 になるように配合し、アルミ板に乾燥後の塗膜が 1 5 0 ミクロンになるように塗装しカーボンサンシャインウエザオメーターで 2 5 0 0 時間の促進テス

トを行い、光沢保持率を測定し各塗料の光沢保持率から吸光度と光沢保持率及び紫外線吸収能を有する化合物の官能基の量と光沢保持率の関係を調べた。結果を表3と図4～5に示す。図4は吸光度と光沢保持率の関係(1)を示すものであり、図5は官能基の量と光沢保持率の関係(1)を示すものである。

【0042】

表3. 塗料の配合及びテスト結果

| 試験体                              | 実施例1  | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2  |
|----------------------------------|-------|------|------|-------|
| 参考例4で得られた塗料(重量部)<br>(樹脂は参考例1のもの) | 100   |      |      |       |
| 参考例4で得られた塗料(重量部)<br>(樹脂は参考例2のもの) |       | 100  |      |       |
| 対照例4で得られた塗料(重量部)<br>(樹脂は対照例1のもの) |       |      | 100  |       |
| 比較例4で得られた塗料(重量部)<br>(樹脂は対照例2のもの) |       |      |      | 100   |
| 参考例3で得られたイソシアネート<br>プレポリマー(重量部)  | 31.4  | 31.4 |      |       |
| 対照例3で得られたイソシアネート<br>プレポリマー(重量部)  |       |      | 26.7 | 26.7  |
| 紫外線吸収機能を有する化合物の官能基の量(mol/L)      | 0.56  | 0.38 | 0    | 0.032 |
| 吸光度<br>(図2から求めた値を使用)             | 100.8 | 68.4 | 0    | 5.8   |
| ウエザオメーター2500時間<br>促進後の光沢保持率(%)   | 86    | 83   | 21   | 33    |

## 【 0 0 4 3 】

次に各塗料の光沢保持率の変化をもとに各吸光度及び各紫外線吸収能を有する化合物の官能基の量で光沢保持率 8 0 % になる点を求め、任意の吸光度及び紫外線吸収能を有する化合物の官能基の量で光沢保持率 8 0 % になる促進時間を求めた。結果を表 4 及び図 6 ～ 9 に示す。図 6 は吸光度と光沢保持率の関係 ( 2 ) 、図 7 は官能基の量と光沢保持率の関係 ( 2 ) 、図 8 は吸光度と耐候性の関係を示すものである。

## 【 0 0 4 4 】

表 4 . 各塗料の光沢保持率の変化

| 試験体   | 吸光度   | 紫外線吸収機能を有する化合物の官能基の量 (mol/L) | 光沢保持率 (%) |         |         |         |         |
|-------|-------|------------------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|
|       |       |                              | 500 時間    | 1000 時間 | 1500 時間 | 2000 時間 | 2500 時間 |
| 実施例 1 | 100.8 | 0.56                         | 97        | 93      | 91      | 88      | 86      |
| 実施例 2 | 68.4  | 0.38                         | 97        | 92      | 88      | 85      | 83      |
| 比較例 1 | 0     | 0                            | 79        | 59      | 44      | 31      | 21      |
| 比較例 2 | 5.8   | 0.032                        | 85        | 63      | 50      | 41      | 33      |

## 【 0 0 4 5 】

実施例の方法で製造した塗料組成物を使用した系では紫外線吸収能を有する化合物の官能基の量を多くすると耐候性は向上することが分かる。また官能基の量を 0.38 モル / L にすると促進時間 2500 時間で 80 % の光沢保持率を維持し耐候性に優れていることが分かる。

図 8 の関係から吸光度をいくらにすれば所定の目的の暴露時間  $\tau$  で 80 % 光沢保持率を満たすようにできるかの経験則を求めるために吸光度である  $\epsilon d C$  と  $\log \tau$  の関係を図示した。

その結果直線性は良好で  $C$  をきめるための経験式として利用できることがわかった。すなわち、コーティング材を被覆し乾燥したときに乾燥被膜中の該化合物残基の濃度  $C$  (モル / L) が式

$$\varepsilon d C \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

(ここに、 $\varepsilon$  は乾燥被膜中の該化合物残基の分子吸光係数、 $d$  は使用するときの乾燥被膜の厚み (c m)、 $\tau$  は使用用途に応じて要求される 8 0 % 以上の光沢保持率を示す促進耐候性試験の暴露時間を表す)

によって決められる量を用いることが可能である。この式は図 9 によって示される。

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、紫外線吸収能を有する化合物を塗料バインダー、あるいは硬化剤に紫外線吸収能が損なわれないようにうまく結合させ、紫外線吸収能を有する官能基を塗布後の乾燥塗膜に一定の量を含ませることにより、塗膜の物性や化学的性質を損ねずに長期耐候性を向上させた塗膜が得られる。本発明は、耐候性を重視する塗料やインキなどの用途に使用できる。

本発明によれば、コーティング膜のカーボンサンシャインウエザオメーターによる促進試験における光沢保持率 8 0 % 以上を使用用途に応じて容易に長くすることができ、例えば 2 5 0 0 時間以上の長期耐候性とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

各塗膜の紫外線透過率を示すグラフである。

【図 2】

紫外線吸収能を有する官能基残基の吸収スペクトルである。

【図 3】

紫外線吸収機能を有する化合物の官能基の量と吸光度の関係を示すグラフである。

【図 4】

吸光度と光沢保持率の関係を示すグラフである。

【図 5】

官能基の量と光沢保持率の関係を示すグラフである。

【図 6】

吸光度と光沢保持率の関係を示すグラフである。

【図 7】

塗膜中の紫外線吸収能を有する官能基残基の量と光沢保持率との関係を示すグラフである。

【図 8】

吸光度と耐候性の関係を示すグラフである。

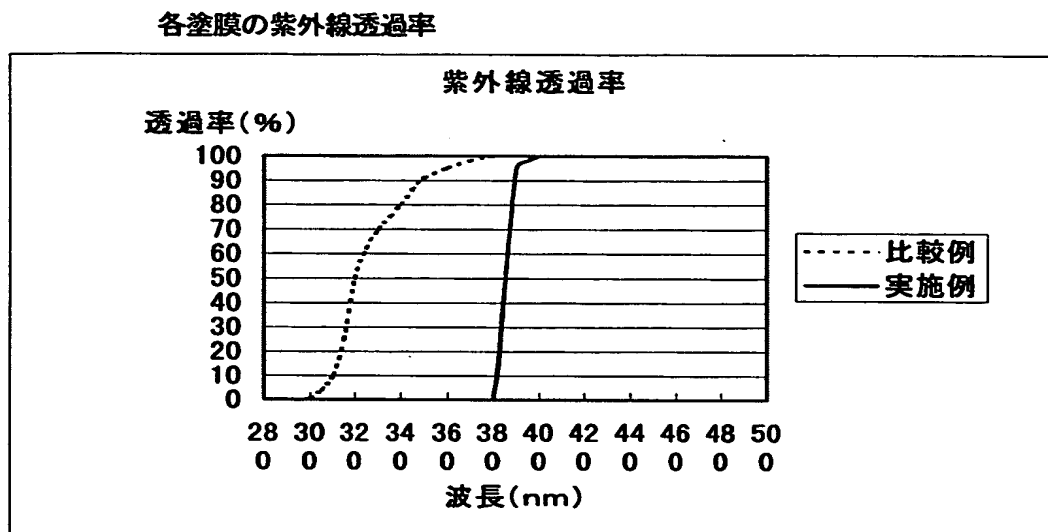
【図 9】

塗膜中の紫外線吸収能を有する化合物残基の濃度、分子吸光係数、乾燥被膜の厚み及び暴露時間の関係を示すグラフである。



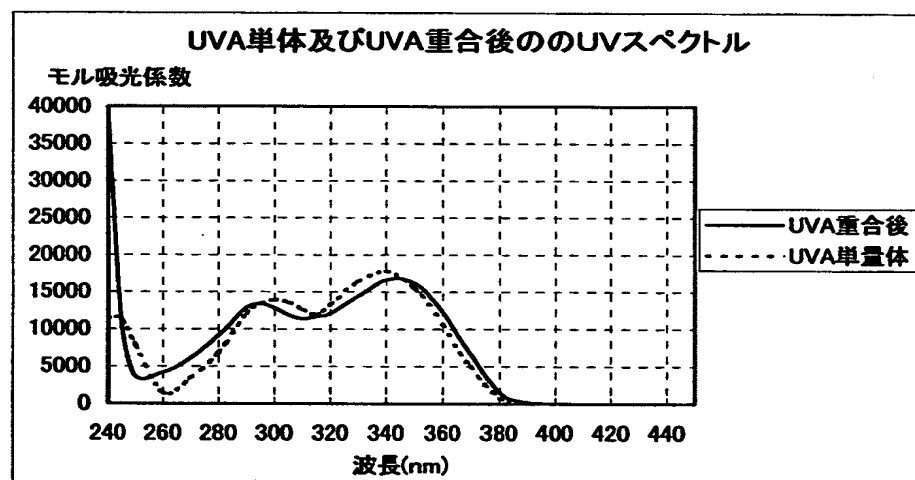
【書類名】 図面

【図 1】

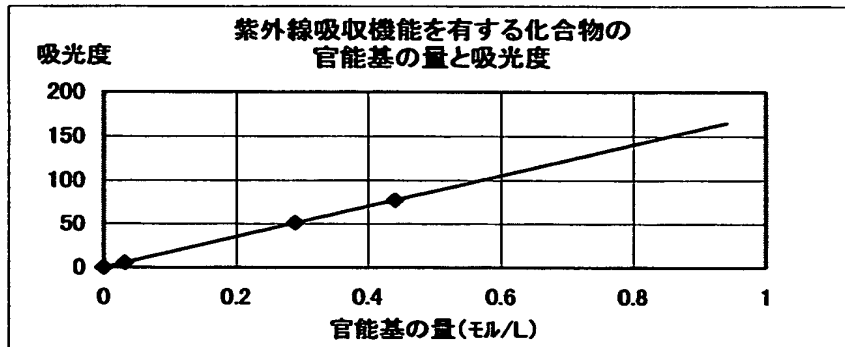


【図 2】

紫外線吸収能を有する官能基残基の吸収スペクトル

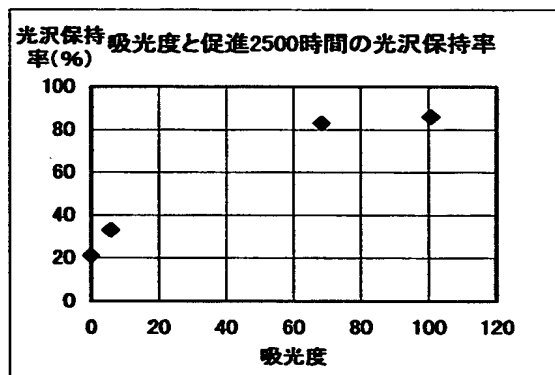


【図 3】



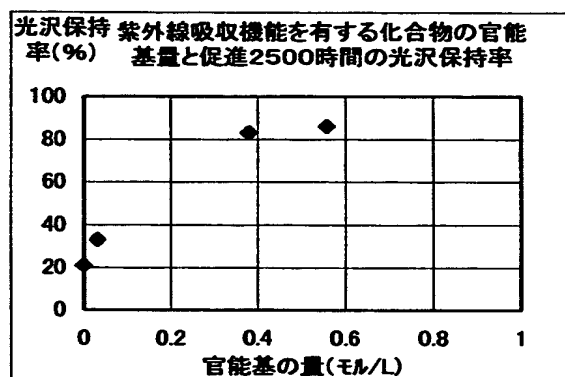
【図 4】

吸光度と光沢保持率の関係

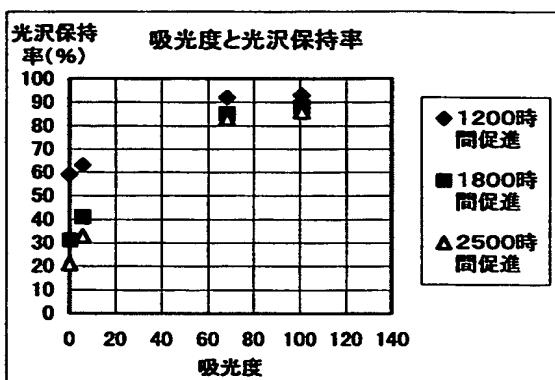


【図 5】

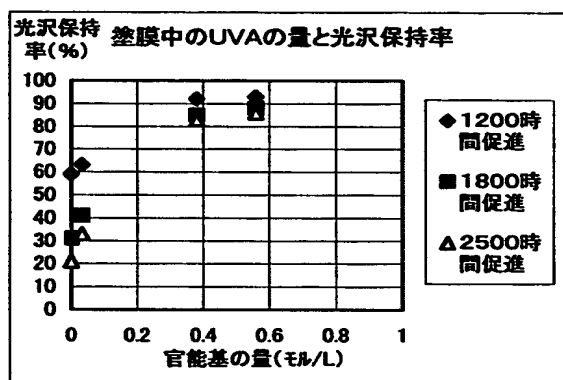
官能基濃度と光沢保持率の関係



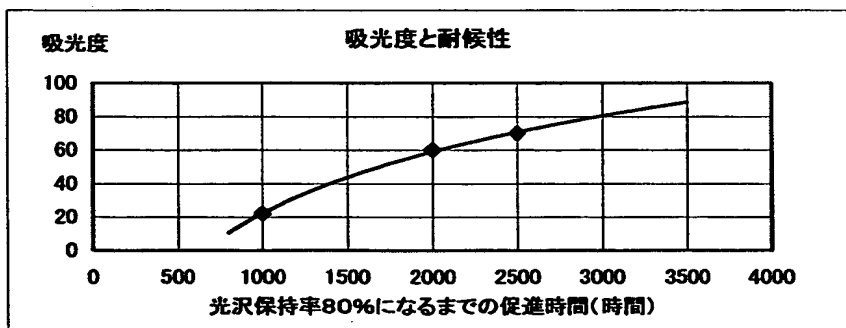
【図 6】



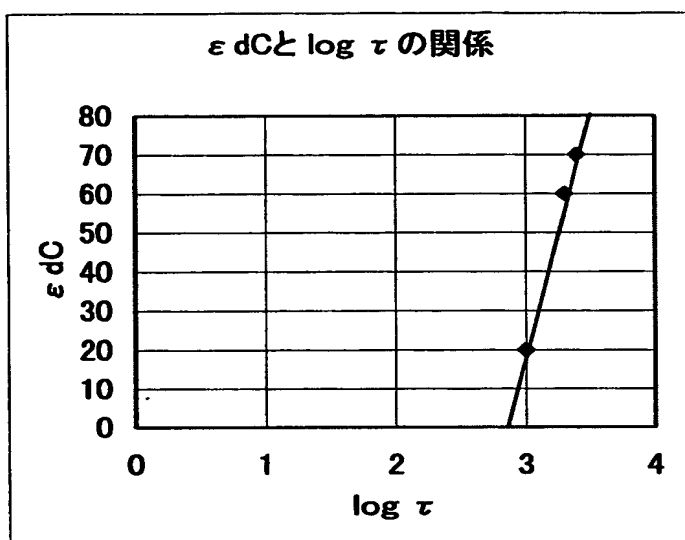
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期間の屋外使用に必要な光沢保持性、耐変色性、耐クラック性等の耐候性に優れたコーティング膜を製造する方法、及びその膜を与えるコーティング材を提供する。

【解決手段】 バインダーと硬化剤を主成分とする耐候性コーティング材を調製し、該コーティング材で被塗装物品を被覆し乾燥することによって、カーボンサンシャインウエザオメーターによる促進耐候性試験において80%以上の光沢保持率を1000時間以上維持する耐候性コーティング膜を製造する方法であって

380nmより短い波長域に光の吸収スペクトルが極大値を有し吸収極大波長における分子吸光係数が5000から50000である紫外線吸収能を有する化合物を、コーティング材を構成するバインダー又は硬化剤のいずれか一方若しくは双方に化学的に結合させ、

コーティング材を被覆し乾燥したときに乾燥コーティング膜中の紫外線吸収能を有する化合物残基の濃度C（モル/L）が、式

$$\varepsilon d C \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

（ここに、 $\varepsilon$ は乾燥被膜中の該化合物残基の分子吸光係数、 $d$ は使用するときの乾燥被膜の厚み（cm）、 $\tau$ は使用用途に応じて要求される80%以上の光沢保持率を示す促進耐候性試験の暴露時間を表す）

を満足する濃度になるように前記結合及びコーティング材の構成を設定してコーティング材を調製し、乾燥被膜の厚みが上記 $d$ になるように被覆し乾燥することの特徴とする耐候性コーティング膜の製造方法、及びその膜を提供するコーティング材。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592161213]

|          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1992年 7月24日       |
| [変更理由]   | 新規登録              |
| 住 所      | 東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号 |
| 氏 名      | 大成化工株式会社          |